

訂正版

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2002年11月28日 (28.11.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2002/094950 A1(51)国際特許分類⁷:

C09D 5/03, B05D 7/24

(21)国際出願番号:

PCT/JP2002/004757

(22)国際出願日:

2002年5月16日 (16.05.2002)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2001-155384 2001年5月24日 (24.05.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 高野 靖 (TAKANO,Yasushi) [JP/JP]; 〒634-0007 奈良県橿原市葛本町511番16 Nara (JP). 新居崎徹 (NINIZAKI,Touru) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74)代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI,Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

(統葉有)

(54)Title: POWDER COATING COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COATING FILM MADE FROM THE SAME

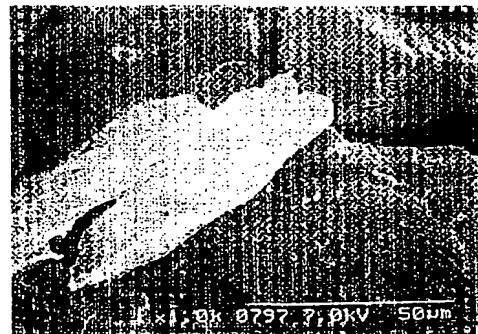
(54)発明の名称: 粉体塗料組成物とその製造方法およびそれを使用した塗膜

EXAMPLE 2, X1000
A 実施例2 1000倍

(57)Abstract: A powder coating composition which contains a flaky pigment and which has excellent suitability for recycling, is highly safe, and gives a coating film having metallic sheen, gloss, brightness, etc. It comprises thermosetting resin particles and a flaky pigment which comprises aluminum flakes having an average particle diameter of 1 to 100 μm and is bonded to the surface of the resin particles with a pressure-sensitive adhesive binder comprising a resin soluble in a solvent in which the thermosetting resin is insoluble.

COMPARATIVE EXAMPLE 1, X1000

B 比較例1 1000倍



WO 2002/094950 A1

(統葉有)



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 補正書

(48) この訂正版の公開日:

2004 年 2 月 5 日

(15) 訂正情報:

PCT ガゼットセクションII の No.06/2004 (2004 年 2 月
5 日) を参照

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

リサイクル性に優れ、安全性が高く、塗膜にメタリック感、光輝感、輝度など
を与える、フレーク状顔料を含有する粉体塗料組成物およびその塗膜を提供する
ことを目的として、熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒に溶解する樹脂からなる粘着
性を備えた結合剤を介して、平均粒子径が 1 ~ 100 μm の範囲にあるアルミニ
ウムフレークからなるフレーク状顔料を、表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を
含む粉体塗料組成物およびその塗膜を提供する。

明細書

粉体塗料組成物とその製造方法およびそれを使用した塗膜

5 技術分野

本発明は顔料を含んだ粉体塗料組成物とその製造方法およびそれを使用した塗膜に関するものであり、さらに詳しくは、フレーク状顔料を熱硬化性樹脂粉末表面に付着させた新規なメタリック調粉体塗料組成物およびその塗膜に関するものである。

10

背景技術

粉体塗料は、有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車部品、電化製品、家具、工作機械、事務機器、玩具などに需要が増加しつつある。粉体塗料による塗装は低公害型であるとともに、1回の塗装で形成される塗膜が厚く、従来の溶剤型塗料のように何度も重ね塗りする必要がないため、塗装時間を短縮することができる。さらに、塗料中に溶剤を含有しないため、塗膜中にピンホールを発生させることができないなどの利点も有している。

15

上記のような特性を有する粉体塗装では、金属フレークなどの金属顔料を含有しない場合には塗膜特性は良好であり、特に問題はない。しかしフレーク状金属顔料を含有する場合は、以下に述べるような問題点がある。

20

従来、粉体塗料でメタリック塗装を行うには、フレーク状顔料を溶融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練した後、粉碎などにより粉末化するメルトブレンド法、樹脂粉末とフレーク状顔料を混合して塗装するドライブレンド法、表面にフレーク状顔料を付着させた樹脂粉末を使用するボンデッド法がある（特開昭51-137725号公報、特開平9-71734号公報、米国特許4,138,511号公報など）。

25

メルトブレンド法においては、混練工程やその後の粉碎などによる樹脂粉末粒度調整工程でフレーク状顔料の変形が生じやすく、塗装後良好なメタリック感が得られない。さらに、フレーク状顔料がアルミニウムフレークの場合には粉碎工

程において、アルミニウムの活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発などの危険性が高くなる。

ドライブレンド法では、フレーク状顔料の変形は比較的生じがたいが、塗装時に顔料が帯電している必要があるため、アルミニウムフレークなどの金属顔料を用いる場合にはあらかじめ表面に樹脂をコーティングしておかねばならない。また、顔料と樹脂粉末の帯電率が異なるため、塗装時に樹脂粉末と金属顔料の分離現象が生じ、塗膜の意匠性が低下するとともに、粉体塗料の塗布前後で顔料含有率が変化するため塗料を回収して使用すると色調が変化してしまい、塗料のリサイクルが事実上不可能である。

ボンデッド法としては、ブラシポリッシャーによりフレーク状顔料を樹脂粉末表面に付着させる方法や、金属フレークで被覆されたアルミニウムナボールなどの分散メディアに樹脂粉末を接触せしめて、樹脂粉末に金属フレークを転写し結合させる方法などがある。これらのボンデッド法では物理的なストレスによりフレーク顔料と樹脂を圧着結合させているため、フレーク状顔料の変形が生じやすく、優れたメタリック感がえられがたい。さらに、結合の強さが弱いため、樹脂粉末同士の結合（ブロッキング）が生じがたいという利点がある反面、樹脂粉末と結合しない遊離のフレーク状顔料の粒子も多く残存する。遊離のフレーク状顔料が多くなれば、付着効率の差から、塗料を回収して使用する場合に樹脂とフレーク状顔料の配合比が変わり、ドライブレンド法と同じく塗料回収後の再使用ができなくなるとともに、アルミニウムフレークなどの金属顔料を用いる場合には発火、粉塵爆発などの危険も高くなる。樹脂粉末とフレーク状顔料の結合力が弱くなるのは、特にフレーク状顔料の粒径が大きい場合に顕著であり、このようなフレーク状顔料の使用によりはじめて達成される優れた光輝感や高い輝度は、これらの方で得られたボンデッドアルミニウムでは得られにくかった。

以上の見地より、リサイクル性に優れ、危険が少ない工程で製造可能で、安全な手法で塗装可能な、塗膜のメタリック感、光輝感、輝度などが改善された、フレーク状顔料を含有する粉体塗料組成物の開発が強く要請されていたが、そのような粉体塗料組成物はいまだ開発されるにいたっていない。

発明の開示

本発明は、リサイクル性に優れ、危険が少なく、塗膜にメタリック感、光輝感、輝度などを与える、フレーク状顔料を含有する粉体塗料組成物およびその塗膜を提供することを主な目的とする。

5 本発明者は、従来技術の問題点を解決するためには、フレーク状顔料と樹脂粉末との結合性を高め、かつ、樹脂粉末同士の結合を防げばよいことに着目し、鋭意研究を重ねた。その結果、本発明者は、粘着性を備えた結合剤を用いてフレーク状顔料と樹脂粉末とを結合させた粉体塗料組成物により上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

10 すなわち、本発明の粉体塗料組成物は、粘着性を備えた結合剤を介してフレーク状顔料を表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を含む粉体塗料組成物である。

ここで、この粘着性を備えた結合剤は、熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒に溶解する樹脂であることが好ましい。また、この熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒の沸点は、大気圧下で28～130°Cの範囲にあることが望ましい。さらに、この粘着性を備えた結合剤は、数平均分子量が300～2000の範囲にあり、かつ軟化点が30～180°Cの範囲にあるオリゴマーであることが望ましい。

15 そして、このフレーク状顔料は、アルミニウムフレークであることが好ましい。また、このアルミニウムフレークの平均粒子径は、1～100 μmの範囲にあることが望ましい。

20 さらに、本発明は、上記の粉体塗料組成物を基材に粉体塗装した後、熱硬化させて得られる塗膜を含む。

また、本発明は、フレーク状顔料と熱硬化性樹脂粉末と熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒と粘着性を備えた結合剤とを混練する工程と、混練して得られた内容物を湿潤状態とした後、混練を継続しながら乾燥させる工程とを備えた粉体塗料組成物の製造方法を含む。

25 ここで、上記の場合には、混練および乾燥を行なう際の内容物の温度を-5～50°Cの範囲に保つことが好ましい。そして、上記の場合には、真空吸引することにより乾燥を行うことが望ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例3の場合におけるボンデッドアルミニウムを用いた粉体塗料組成物による塗膜の観測角（θ）とL値との関係を比較例2の場合と対比して説明するグラフである。

5 図2Aおよび図2Bは、本発明の実施例2の電子顕微鏡写真（倍率200倍）と比較例1の電子顕微鏡写真（倍率300倍）とを対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

10 図3Aおよび図3Bは、本発明の実施例2と比較例1との電子顕微鏡写真（ともに倍率1000倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図4Aおよび図4Bは、本発明の実施例3と比較例2との電子顕微鏡写真（ともに倍率300倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

15 図5Aおよび図5Bは、本発明の実施例3と比較例2との電子顕微鏡写真（ともに倍率1000倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図6Aおよび図6Bは、本発明の実施例4と比較例3との電子顕微鏡写真（ともに倍率300倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

20 図7Aおよび図7Bは、本発明の実施例4と比較例3との電子顕微鏡写真（ともに倍率1000倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

25 図8Aおよび図8Bは、本発明の実施例5と比較例4との電子顕微鏡写真（ともに倍率300倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図9Aおよび図9Bは、本発明の実施例5と比較例4との電子顕微鏡写真（ともに倍率1000倍）を対比して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図10Aおよび図10Bは、本発明の実施例1の電子顕微鏡写真（倍率300

倍と 2000 倍) を示して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図 11 A および図 11 B は、本発明の実施例 6 の電子顕微鏡写真 (倍率 300 倍と 2000 倍) を示して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。
5

図 12 A および図 12 B は、本発明の実施例 7 の電子顕微鏡写真 (倍率 300 倍と 1000 倍) を示して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。

図 13 A および図 13 B は、本発明の実施例 8 の電子顕微鏡写真 (倍率 300 倍と 1000 倍) を示して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。
10

図 14 A および図 14 B は、本発明の実施例 9 の電子顕微鏡写真 (倍率 300 倍と 1000 倍) を示して、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂との付着状況を示す図である。
15

発明を実施するための最良の形態

本発明の粉体塗料組成物は、表面に粘着性を備えた結合剤を介してフレーク状顔料が結合した熱硬化性樹脂粉末を含有している。

本発明の粉体塗料組成物に用いるフレーク状顔料としては、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属フレークおよびそれらの合金フレークが挙げられ、これらの顔料の中でもアルミニウムフレークは金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすく、特に好適である。
20

アルミニウムフレークの平均粒径は通常 1 ~ 100 μm 程度が好ましく、より好ましくは 3 ~ 60 μm である。平均厚みは通常 0.01 ~ 5 μm 程度が好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 2 μm である。さらに、平均粒径を平均厚みで割った形状係数が 5 ~ 100 程度の範囲のものが特に好ましい。
25

平均粒径が 100 μm を超える場合は、フレーク状顔料が塗膜表面に突き出す結果となり、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があり、平均粒径が 1 μm 未満の場合は、メタリック感あるいは光輝感が低下する傾向がある。また、

平均厚みが 5 μm を超える場合は、塗面の平滑性あるいは鮮映性が低下する傾向があることに加え、製造コストアップにもつながる場合もあり、平均厚みが 0.01 μm 未満の場合は、強度が低下する傾向があるばかりでなく、製造工程中の加工が困難になる場合がある。

5 フレーク状顔料の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、フレーク状金属顔料の隠蔽力と密度より算出される。

また、アルミニウムフレークの表面には、磨碎時に添加する磨碎助剤が吸着していてもよい。磨碎助剤としては、たとえば脂肪酸（オレイン酸、ステアリン酸）、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが挙げられる。これらはアルミニウムフレーク表面の不必要的酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。

なお、磨碎助剤の吸着量は、アルミニウムフレーク 100 重量部に対し 2 重量部未満であることが好ましい。2 重量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

20 フレーク状顔料に多彩な色彩を付与するため、フレーク状顔料の表面に各種着色剤、着色顔料を付着させることができる。その着色剤、着色顔料としては、たとえばキナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料（アゾメチル金属錯体、縮合アゾなど）酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環類顔料、などが挙げられる。

25 フレーク状顔料に着色顔料を付着させる方法は特に限定されないが、分散剤で着色顔料を被覆した後、非極性溶媒中でフレーク状顔料と攪拌混合することにより、当該フレーク状顔料に付着させる方法が好ましい。

前記分散剤としては、たとえば、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メ

チル安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸等の芳香族カルボン酸；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ化合物；アルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物などが使用される。

同じく、フレーク状顔料に多彩な色彩を付与するため、フレーク状顔料の表面に干渉膜などを形成することができる。その方法としては、特に限定はされないが、たとえば、金属フレークの個々の粒子表面に光干渉性酸化皮膜を形成するには、酸素量をコントロールした雰囲気中で金属フレークを300～700℃程度に加熱することにより、表面に空気酸化皮膜を形成する方法、あるいは遷移金属などの酸化物の前駆体でフレーク状金属顔料を被覆し加熱分解する方法などが好ましい。

また、フレーク状顔料に耐薬品性、耐水性あるいは耐候性を付与するため、フレーク状顔料の表面に樹脂層を形成することもできる。その方法としては、特に限定はされないが、金属フレークを有機溶媒中に分散したスラリーに重合性モノマーを添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱しながらアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどの重合開始剤を添加することにより、モノマーを重合させ金属フレーク表面に重合体を析出させる方法などが好ましい。

前記重合性モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリ

ル酸オクチル、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、
5 テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド、などが使用可能である。

また、フレーク状顔料として、マイカ、表面着色マイカ、ガラスフレーク、表面着色ガラスフレーク、パールなどを単独あるいは前記金属フレークとあわせて用いてよい。

15 粘着性を備えた結合剤は、溶媒に溶解させて使用するのが好ましいため、溶媒に完全に溶解すること、溶媒に溶解させたときの粘度が低いこと、さらにブロッキング抑制の必要性から溶媒が除去されれば粘着性を失うこと、などの特性を有することが好ましい。

20 このような特性を有する粘着性を備えた結合剤としては、たとえば、数平均分子量および軟化点の値がともに特定の範囲にあるオリゴマーを主要な成分として含む樹脂などが挙げられる。

ここで、上記の数平均分子量は、300以上であることが好ましく、特に400以上であることがより好ましい。また、この数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、特に1500以下であることが好ましい。この数平均分子量が300未満の場合には、常温で液状となりボンディングされた熱硬化性粉体塗料樹脂どうしがブロッキングを起こし不具合となる傾向があり、この数平均分子量が2000を超えると、溶媒に溶解した時の溶液粘度が上昇しボンディング対象である熱硬化性粉体塗料樹脂に均一に浸透、分散し難い傾向がある。

また、上記の軟化点は、30°C以上であることが好ましく、特に80°C以上で

あることがより好ましい。また、この軟化点は、180°C以下であることが好ましく、特に150°C以下であることがより好ましい。この軟化点が30°C未満の場合には、常温で粘着結合性を生じ、ボンディングされた熱硬化性粉体塗料樹脂どうしがブロッキングを起こし不具合となる傾向があり、この軟化点が180°Cを超えると、数平均分子量の場合と同じく溶媒に溶解した時の溶液粘度が上昇しボンディング対象である熱硬化性粉体塗料樹脂に均一に浸透、分散し難い傾向がある。

たとえば、クロマン・インデン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペン・フェノール系樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジンエステル系樹脂、ロジン変性フェノール系樹脂、アルキルフェノール系樹脂などの天然樹脂系の粘着性を備えた結合剤や、アルキルフェノール・アセチレン系樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド系樹脂、スチレン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、キシレン系樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド系樹脂などの合成樹脂系の粘着性を備えた結合剤や、ポリブテン、液状系ゴムなどのオリゴマー系粘着付与剤などが挙げられる。その他、各種ゴム材料、油脂、ロウ（ワックス）などが粘着性を備えた結合剤として好適に使用可能である。そのなかでも、特に好適に使用可能な粘着性を備えた結合剤として、変性ロジンエステル系樹脂、テルペン系水素添加系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、などが挙げられる。

熱硬化性樹脂粉末としては、大別してアクリル樹脂系とポリエステル樹脂系が挙げられ、それ以外にも、アルキド樹脂系、尿素樹脂系、メラミン樹脂系、フェノール樹脂系、エボナイト系なども挙げられる。ポリエステル樹脂系の中にはエポキシ樹脂で硬化させるもの、イソシアネートで硬化させるもの（ウレタン系）、ブリミドで硬化させるもの（ブリミド系）などがあり、本発明ではこれら熱硬化性樹脂のうち、少なくとも1種を用いるのが望ましい。

これらの熱硬化性樹脂粉末には必要に応じて、硬化剤、分散剤などを添加してもよい。硬化剤としては特に限定されず、公知のものまたは市販品を使用することができ、たとえばアミン、ポリアミド、ジシアソジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドラジド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ

樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、プリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、イソシアネート化合物などを用いることが望ましい。また適宜硬化促進剤を併用することができる。分散剤としては特に限定されず、公知のものまたは市販品を使用することができ、たとえばリン酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの公知の界面活性剤などを用いることが好ましい。

また、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料（アゾメチン金属錯体、縮合アゾなど）酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環類顔料などの各種着色剤が、熱硬化性樹脂粉末に含有されていてもよい。これらの着色剤を含有させることにより、より鮮やかなメタリック塗装塗膜を得ることが可能となる。これらの着色剤の配合量はその種類によって異なるが、本発明のフレーク状顔料の特徴が生かされ、かつ塗膜表面の平滑性あるいは鮮映性が損なわれない範囲に設定することが望ましい。

前記以外にも、必要に応じてベントナイト、アルミニウムナホワイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクなどの各種充填剤、シリカ、アルミニウムナ、水酸化アルミニウムなどの各種流動性調整剤、アクリルオリゴマー、シリコーンなどの各種流展剤、ベンゾインなどの各種発泡防止剤、更には、ワックス類、カップリング剤、酸化防止剤、磁性粉、安定剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、増粘剤、沈降防止剤などをはじめとする各種添加剤および各種機能性材料が、熱硬化性樹脂粉末に含有されていてもよい。

熱硬化性樹脂粉末の平均粒径は特に限定されないが、通常 $5\sim100\mu\text{m}$ 程度が好ましく、特に好ましくは $15\sim60\mu\text{m}$ である。平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満では、顔料と均一に混合することが困難になるとともに、凝集性が高くなり粉体塗装の際に均一に粉塵化できない場合がある。 $100\mu\text{m}$ を超える場合には、塗膜表面

の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

前記の熱硬化性樹脂粉末を製造するには、たとえば、樹脂、硬化剤、および必要に応じて添加する充填剤などの原材料組成物を用意し、これをまずミキサー、ブレンダーなどを用いてドライブレンドする。混合後、ニーダーにより原材料を溶融混練し、冷却する。次に、機械または気流式の粉碎機を用いて冷却済みの溶融混練物を粉碎し、その後、気流式分級機により分級して、熱硬化性樹脂粉末を得ることができる。この方法以外にもスプレードライ法や重合法によつても熱硬化性樹脂粉末を製造することができる。

前記の方法によつて得られた熱硬化性樹脂粉末表面に、粘着性を備えた結合剤によってフレーク状顔料を結合させる方法については特に限定されず、たとえば以下の方法で行うことができる。

すなわち、あらかじめ均一に混合した樹脂粉末とフレーク状顔料に、溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤を添加し混練する。溶媒が蒸発し全体が粉体化するまで混練を継続し、完全に溶媒を除去した後、気流式分級機（スクリーン）により分級してメタリック塗装用粉体塗料組成物を得る。混練しながら溶媒を蒸発除去し、乾燥することにより、フレーク状顔料と樹脂粉末の結合力を高めると同時に樹脂粉末同士のブロッキングを抑制することができる。なお、溶媒を蒸発除去し、乾燥する際には真空吸引を行うのがより好ましい。

この乾燥を含めた混練工程においては内容物の温度を -5°C 以上に保つことが好ましく、特に 0°C 以上に保つことがより好ましい。また、この温度は 50°C 以下に保つことが好ましく、特に 35°C 以下に保つことがより好ましい。この温度が 50°C を超れば、結合剤を介して熱硬化性樹脂粉体どうしの結合が促進されブロッキングを生じる可能性がある。この場合、ジェットミルなどの物理的粉碎方法で凝集粒子を解碎することも可能ではあるが、その作業に伴いフレーク状顔料粒子の熱硬化性樹脂粉体からの剥離、ひいては粒子自体の破壊を引き起こし本来の目的に反する可能性が高い。また、この温度が -5°C 未満の場合には、乾燥に長時間を必要とするため実用的でない。

フレーク状顔料と樹脂粉末の均一混合工程とそれに続く粘着性を備えた結合剤の混練・乾燥工程を真空ニーダーミキサーなどの同一装置内で連続的に行うこと

も可能であるが、生産性向上のために均一混合工程と結合剤の混練・乾燥工程を分離して行うこともできる。その場合には混合機として常圧ニーダーミキサー、2軸スクリュー型混練機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダーなどが使用でき、混連・乾燥機としては振動乾燥機、連続式流動乾燥機などが使用できる。

あらかじめ溶媒に溶解した粘着性を備えた結合剤にフレーク状顔料を分散させたものを、樹脂粉末に添加し、混合攪拌しながら、溶媒を蒸発させてもよい。

粘着性を備えた結合剤を溶解する溶媒は特に限定されるものではないが、樹脂粉末を溶解、膨潤させないことが必要であり、低沸点であることが望ましい。一般に粉体塗装用の熱硬化性樹脂粉体は50°C～80°Cで溶解するので、熱硬化性樹脂粉体の溶融温度未満で留去できる低沸点溶媒が好ましい。さらに、真空下の混練乾燥温度として好ましい温度である、-5～50°Cの範囲、より好ましくは0～35°Cの範囲の温度で完全除去できることが特に望まれる。

この要望に合致する溶媒としては、常圧下に於ける沸点が特定の範囲にある溶媒が好ましい。ここで、この沸点の温度は、28°C以上であることが好ましく、特に60°C以上であることがより好ましい。また、この沸点の温度は、130°C以下であることが好ましく、特に110°C以下であることがより好ましい。

この溶媒の沸点の温度が130°Cを超えると、真空下でも50°Cを越える温度での乾燥が必要となり、粒子どうしのブロッキングが生じる傾向がある。逆に、この沸点の温度が28°C未満の場合には、溶媒の引火点も低下するので安全性の点で問題を生じる傾向がある。

このような溶媒としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのアルカン類、イソペンタン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタンなどのイソパラフィン類、メタノール、エタノール、などのアルコール類、四塩化炭素などの有機ハロゲン化物類などのほか、水なども挙げられる。

樹脂粉末と混合されるフレーク状顔料は、樹脂粉末100重量部あたり通常1～40重量部程度、特に2～20重量部となるように配合すればよい。フレーク状顔料が1重量部未満では十分なメタリック感および光輝感が得られないおそれがある。また、基材を隠蔽するために塗装厚を大きくする必要がある。40重量

部を超える場合には、製造コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる。

添加する粘着性を備えた結合剤の量は得られる粉体塗料組成物に対し0.1～5%が好ましい。0.1%未満であれば結合が不十分で遊離のフレーク状顔料が多く残存し、5%を超えるとブロッキングが著しい。

結合剤を溶解する溶媒の量は特に限定されるものではないが混合湿粉（樹脂粉末+フレーク状顔料+粘着性を備えた結合剤+溶媒）の2～50%が好ましく、2～15%がさらに好ましい。2%未満では結合剤溶液を樹脂粉末およびフレーク顔料全体と均一に混合することが困難である。15%を越えるとややブロッキングが生じ、50%を超えると流動性を帯びたスラリーとなり、乾燥が困難となる。

本発明の粉体塗料組成物を塗装する方法としては、あらかじめ塗装表面をブラスト処理後、化成処理などの公知の処理を施した上で粉体塗料組成物を付着させ、その後加熱硬化させることが好ましい。

被塗装材（基材）としては特に制限されないが、焼付けにより変形、変質などが発生しないものが好ましい。たとえば、公知の鉄、銅、アルミニウム、チタンなどの金属および各種合金などが好ましいものとして挙げられる。具体的な形態としては、たとえば車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、建築材料、電気製品などに利用される。

本発明の粉体塗料組成物を基材表面に付着させる方法としては、流動浸漬法、静電粉体塗装法が適用できるが、静電粉体塗装法が塗着効率に優れ、より好ましい。静電粉体塗装の方法には、コロナ放電方式、摩擦帶電方式などの公知の方法を用いることができる。

加熱温度は用いる熱硬化性樹脂粉末の種類に応じて適宜設定できるが、通常は120℃以上、好ましくは150～230℃とすればよい。加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択することができるが、一般的には1分間以上、好ましくは5～30分間とすればよい。加熱により形成された塗膜は、限定的ではないが、通常20～100μm程度である。

本発明においては、塗膜の輝度感を評価パラメータ β/α を用いて評価してい

る。フレーク顔料としてアルミニウムフレークを使用し、着色顔料などを含まないシルバーメタリック調塗膜の場合には、 $\beta/\alpha \geq 110$ が望ましい。この評価パラメータ、すなわち β/α は次の式(1)

$$\text{式 (1)} : L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

5 (ここでLは分光光度計(商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製)を用いて観測角 θ で測色した明度指数($L^* a^* b^*$ 測色系(CIEが1976年に定めた均等色空間にもとづく表色系))、 θ は観測角、 α 、 β および γ は定数である。)

10 から導かれるものである。式(1)の第1項目は、観測角 θ に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、第2項目は、観測角 θ に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度は指向性散乱の正反射位置($\theta = 0$)でのL値、すなわち β/α に良く相関するため、 β/α を輝度感の評価パラメータとして使用している。

15 β/α の算出に関しては、まず α 、 β および γ を決定する必要がある。本発明では、まず観測角 θ が15度、25度、45度、75度、および110度における実測L値を測定し、それら θ およびL値の関係が式(1)に従うものと仮定して、最小二乗法で α 、 β および γ を決定する。

20 後述の実施例3および比較例2の塗膜について前記のようにL値を測定した結果を示した図1を用いて説明すると、図1に示すように、式(1)が描く曲線において、できるだけ実測値がこの曲線上を通るような α 、 β および γ を求める。そのため、 α 、 β および γ に化数を代入して、計算値と実測L値の残差平方和が最小となるような α 、 β および γ の解をソルバーで決定するという操作を行う。

以下、本発明の実施例および比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。ただし、本発明は実施例の記載範囲に限定されるものではない。

25 実施例1

真空吸引機能及び加熱乾燥機能を備えた内容量10Lのコニカルリボンミキサー(株式会社 大川原製作所製、RM-10VD)に東洋アルミニウム株式会社製、粉体塗装用アルミニウム粉(PCF7640、D50=19μm:D50は平均粒子径であり、試料約0.1gを0.5% Triton X (UNION

CARBIDE社製、界面活性剤) 水溶液5gに分散させたものを、溶媒に水を使用しHoneywell社製、Microtrac 9320 X-200に滴下し、超音波で分散(40W10秒)した後、測定した値である。) 665gを挿入し、さらにポリエステル系樹脂粉末(久保孝ペイント株式会社製 Teodur PE 785-900 D50=約49μm) 7000gを加え10分間攪拌混合した。

次いで、粘着性を備えた結合剤としてテルペンフェノール系水素添加樹脂(ヤスハラケミカル株式会社製、クリアロンP-105、数平均分子量650、軟化点105°C) 105gをヘプタン(沸点98.4°C) 350gに溶解させて結合剤溶液とし、前述のアルミニウム粉と樹脂粉末混合溶液に添加し20分間攪拌し均一な湿粉状態とした。その後、内容物の温度を20°Cに保持しつつ30分間真空吸引乾燥し、得られた樹脂粉体を100μmスクリーンに通し、ボンデッドアルミニウム7600gを得た。

実施例2

東洋アルミニウム株式会社製、粉体塗装用アルミニウム粉(PCF1401、D50=60μm) 8.6gとポリエステル系樹脂粉末(久保孝ペイント株式会社製、Teodur PE 785-900 D50=約49μm) 108.3gを1リットルPPカップ中でよく混合した。

粘着性を備えた結合剤としてテルペン系水素添加系樹脂(ヤスハラケミカル株式会社製クリアロンP-105、数平均分子量650、軟化点105°C) 3.1gをヘプタン31.3gに溶解させ結合剤溶液とし、アルミニウム粉と樹脂粉末混合物に添加し、よく混合攪拌しながら、ときどき40°Cの水浴で加温し、ヘプタンを蒸発させた。湿潤粉が乾粉に近くなったらナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで真空下40°Cで20分乾燥させ、ヘプタンを完全に蒸発させた。得られた樹脂粉体を100μmスクリーンに通し、ボンデッドアルミニウム113.6gを得た。

実施例3

東洋アルミニウム株式会社製、粉体塗装用アルミニウム粉(PCF1440A、D50=34μm)を用いて実施例2と同様の操作でボンデッドアルミニウムを

得た。

実施例 4

東洋アルミニウム株式会社製、粉体塗装用アルミニウム粉（P C F 7 6 4 0、
D 5 0 = 1 9 μ m）を用いて実施例 2 と同様の操作でボンデッドアルミニウムを得た。
5

実施例 5

東洋アルミニウム株式会社製アルペースト（0 6 7 0 T S、D 5 0 = 4 μ m）をヘプタンで溶媒置換し、不揮発成分 6 6. 8 % のペーストを調製した。粘着性を備えた結合剤（P - 1 0 5）1. 8 g をヘプタン 1 3. 4 g に溶解させ結合剤溶液をした後、調製ペースト 2. 7 g を分散させた。樹脂粉末（T e o d u r P E 7 8 5 - 9 0 0）1 1 6. 4 g にアルミニウム分散液を添加し、よく混合した。実施例 1 と同じ手順で乾燥させ、スクリーンを通して、ボンデッドアルミニウム 1 1 3. 4 g を得た。収率は 9 4. 5 % であった。

実施例 6

結合剤を溶解する溶媒として沸点が 1 7 3 ~ 1 8 9 °C の範囲にあるイソパラフィン溶剤（日本石油化学株式会社製、アイソゾール 3 0 0）を使用した以外は実施例 4 と同様の操作でボンデッドアルミニウムを得た。

実施例 1 ~ 6 における組成物の配合および収率（%）を表 1 に示す。ここで収率（%）とは、全仕込量（固形分）に対するスクリーンを通過したボンデッドアルミニウム量（重量%）を言い、収率が高いほど樹脂粉末同士のブロッキング（付着）の程度が低く優れていることを示す。

表1 実施例1～6のボンデッドアルミニウム作製の際の配合量など

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
アルミニウムフレーク	品種	PCF7640	PCF1401	PCF1440A	PCF7640	0670TS	PCF7640
	D50(μm)	19	60	34	19	4	19
	仕込量(g)	665	8.6	10.2	10.2	2.7	10.2
樹脂粉末	樹脂種	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
	仕込量(g)	7000	108.3	106.8	107.4	116.4	107.4
粘着付与剤	品種	P-105	P-105	P-105	P-105	P-105	P-105
	仕込量(g)	105	3.1	3	2.4	1.8	2.4
溶媒	品種	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	ヘプタン	アイソゾール300
	仕込量(g)	350	31.3	51.8	51.4	13.4	51.4
収率(%)		97.8	94.7	93.1	90.0	94.5	79.0

比較例1

アルミニウム粉 (PCF1401) にヘプタンを添加し、ペースト (不揮発成
5 分 90 %) とした。内径 140 mm、長さ 160 mm のドラムに φ 2 mm のアル
ミニウムナボール 1 kg を充填し、調製したペースト 8.5 g を加え、75 rpm
m で 10 分間ドラムを回転させ、アルミニウムナボール表面にアルミニウムペー
ストを付着させた。樹脂粉末 (T e o d u r P E 785-900) 100.
0 g を加え、さらに 30 分間回転させ、アルミニウムフレークを樹脂粉末表面に
10 圧着転写した。スクリーンでボールと樹脂粉末を分離し、塗料をナスフラスコに
移し、ロータリーエバポレーターで真空下 40 °C で 20 分乾燥させヘプタンを完
全に蒸発させた。得られた樹脂粉末を 100 μm スクリーンに通し、ボンデッド
アルミニウム 96.6 g を得た。

比較例2

15 アルミニウム粉 (PCF1440A) を用いて比較例1と同様の操作でボンデ
ッドアルミニウムを得た。

比較例3

アルミニウム粉 (PCF7640) を用いて比較例1と同様の操作でボンデッ
ドアルミニウムを得た。

比較例4

東洋アルミニウム株式会社製アルペースト (0670TS D50 = 4 μm)

をヘプタンで溶媒置換し、不揮発成分 66.8% のペーストを調製した。その後は比較例 1 と同様にしてボンデッドアルミニウムを得た。

比較例 1 ~ 4 における組成物の配合および收率 (%) を表 2 に示す。

表 2 比較例 1 ~ 4 のボンデッドアルミニウム

5

作成の際の配合量など

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アルミニウムフレーク	品種	PCF1401	PCF1440A	PCF7640	0670TS
	D50(μm)	60	34	19	4
	不揮発成分(%)	89.5	89.8	89.2	66.8
	仕込量(g)	8.5	10.2	10.4	2.3
樹脂粉末	樹脂種	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
	仕込量(g)	100	100	100	100
收率(%)		89.7	85.3	92.7	90.3

比較例に記載された従来の圧着法は比較的ブロッキングが生じない方法であるが、粘着性を備えた結合剤を用いる本発明でもブロッキングは同程度以下に抑制されている。

10

評価結果

以下に本発明の効果を示すが、それに際して比較すべき実施例と比較例の組み合わせ、および各例におけるボンデッドアルミニウムのアルミニウム含量（重量%）分析結果を表 3 にまとめた。

表 3 アルミニウム含量分析結果

アルミニウムフレークのD50(μm)	実施例	アルミニウム含量(%)	比較例	アルミニウム含量(%)
19	実施例1	7.4		
60	実施例2	6.4	比較例1	6.6
34	実施例3	6.5	比較例2	6.9
19	実施例4	7.3	比較例3	7.5
4	実施例5	1.5	比較例4	1.5
19	実施例6	7.5		

15

図 2 A および図 2 B ~ 図 9 A および図 9 B にそれぞれ（実施例 2 および比較例 1）～（実施例 5 および比較例 4）のボンデッドアルミニウムサンプルの電子顕微鏡写真（200~300 倍および 1000 倍）を、図 10 A および図 10 B ~

図14Aおよび図14Bにそれぞれ実施例1および実施例6～実施例9のボンデッドアルミニウムサンプルの電子顕微鏡写真（300倍および1000～2000倍）を示す。

一般に、フレーク状顔料の粒径が大きくなるにつれ、フレーク状顔料と樹脂粉末との結合は困難になる傾向がある。しかし、本発明においては図2Aおよび図2B～図14Aおよび図14Bの写真から明らかのように、アルミニウムフレークと樹脂粉末はアルミニウムフレークの粒径にかかわらずほぼ結合しており、比較例で示された従来の圧着法のような遊離アルミニウムフレークはほとんど観察されない。

ここで、それぞれの写真において、塊状に見えるものが樹脂粉末であり、鱗片状に見えるものがアルミニウムフレークである。アルミニウムフレークのうち、樹脂粉末から離れて見えるものが、遊離のアルミニウムフレークである。

図2Aの写真および図4Aの写真を、図6Aの写真および図8Aの写真と比較すると、粒径が大きくなるにつれアルミニウムフレークと樹脂粉末の結合が困難になる傾向は本発明においても若干認められる。

しかし、図2Aの写真と図2Bの写真について、および、図4Aの写真と図4Bの写真について、それぞれ比較すれば、アルミニウムフレークの粒径が大きい場合でも、本発明においては遊離アルミニウムフレーク顔料は極端に少なく、従来法との差は明らかである。

また、図3Aの写真と図3Bの写真について、および、図5Aの写真と図5Bの写真について比較すると、アルミニウムフレーク顔料の粒径が大きい場合には、本発明のアルミニウムフレークの樹脂粉末に対する付着状況が、従来法に比べて顕著に強固であることがわかる。

また、図6Aの写真と図6Bの写真を比較し、図8Aの写真と図8Bの写真を比較すると、アルミニウムフレークの粒径が極端に小さい場合には、従来の圧着法でも遊離のアルミニウムフレークは観察されないことがわかる。

しかし、図7Aの写真と図7Bの写真を比較し、図9Aの写真と図9Bの写真を比較するとわかるように、表面を拡大してみると本発明の方はアルミニウムフレークが樹脂粉末表面にピッタリと密着して強固に結合している。よって、アル

ミニウムフレーク顔料の粒径が極端に小さい場合にも、本発明のアルミニウムフレークの樹脂粉末に対する付着状況は、従来法に比べて強固であることがわかる。

また、高い沸点の溶媒を使用した実施例6を示す図11Aの写真および図11Bの写真では、アルミニウムフレークの付着は強固であるが、ブロッキングが少々生じているのが観察される。

電子顕微鏡観察の結果を表4、5にまとめた。表4は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、各実施例、比較例につき10以上の視野を観察し、遊離のアルミニウムフレークがほとんど観察されないものを◎、少し観察されるものを○、多く観察されるものを△、非常に多く観察されるものを×とした結果をまとめたものである。

表5は、アルミニウムフレークと樹脂粉末のブロッキング状態をまとめたものであり、ブロッキングがほとんど観察されないものを◎、少し観察されるものを○、多く観察されるものを△、非常に多く観察されるものを×とした結果をまとめたものである。

表4 アルミニウムフレークと樹脂粉末
の結合状態の比較結果

アルミニウムフレーク のD50(μm)	実施例	電子顕微鏡 観察結果	比較例	電子顕微 鏡観察結 果
19	実施例1	◎		
60	実施例2	○	比較例1	×
34	実施例3	◎	比較例2	×
19	実施例4	○	比較例3	△
4	実施例5	◎	比較例4	◎
19	実施例6	◎		

表5 アルミニウムフレークと樹脂粉末
のブロッキング状態の比較結果

アルミニウムフレーク のD50(μm)	実施例	電子顕微鏡 観察結果	比較例	電子顕微 鏡観察結 果
19	実施例1	◎		
60	実施例2	○	比較例1	○
34	実施例3	◎	比較例2	○
19	実施例4	◎	比較例3	○
4	実施例5	◎	比較例4	○
19	実施例6	△		

表3により、対比すべきサンプルはほぼ同じアルミニウム含量であることから、
5 以下の塗膜の性状比較は本発明による効果の比較とみなすことができる。

実施例1～6、比較例1～4のボンデッドアルミニウムをコロナ放電式静電粉
体塗装機（商品名「MXR-100V T-min i」松尾産業株式会社製）を用
いて印加電圧80kVで塗装した。その後190℃で20分間焼き付けること
により塗板を作成した。塗膜の輝度感 β/α を表6に、塗膜中のキラキラした粒子
10 が見える感じ（粒子感：目視による官能評価）を表7に示す。この観察結果は、
目視にて、各実施例、比較例を観察し、粒子感の非常に強いものを◎、粒子感の
強いものを○、粒子感が弱いものを△、粒子感がほとんど感じられないものを×
とした結果をまとめたものである。

表6 塗板の輝度(β/α)の比較結果

アルミニウムフレーク のD50(μm)	実施例	輝度	比較例	輝度
19	実施例1	149.3		
60	実施例2	120.1	比較例1	60.4
34	実施例3	160.1	比較例2	124.2
19	実施例4	148.8	比較例3	127.2
4	実施例5	190.4	実施例4	124.8
19	実施例6	135.2		

表7 塗板の粒子感の比較結果

アルミニウムフレーク のD50(μm)	実施例	目視官能評 価	比較例	目視官能 評価
19	実施例1	△		
60	実施例2	○	比較例1	○
34	実施例3	○	比較例2	○
19	実施例4	△	比較例3	×
4	実施例5	×	比較例4	×
19	実施例6	△		

表6および表7より、本発明で製造したボンデッドアルミニウムを用いた塗板の方が、輝度が高く粒子感も高いことがわかる。なお、表6の実施例においてD 5 0 = 4 μ mの実施例に粒子感が見られないのは粒径が小さいためであって、樹脂粉末とアルミニウムフレーク顔料の結合が不完全であったためではない。

実施例7

樹脂粉末としてアクリル系樹脂粉末（久保孝ペイント株式会社製T e o d u r A C 7 9 3 - N、）を使用した以外は実施例4と同様の配合および操作でボンデッドアルミニウムを得た。収率は83.9%であった。

実施例8

粘着性を備えた結合剤として脂肪族飽和炭化水素樹脂（荒川化学工業株式会社製アルコンM-100、数平均分子量600、軟化点100°C）を使用した以外は実施例4と同様の配合および操作でボンデッドアルミニウムを得た。収率は9 15 1.5%であった。

実施例9

ポリビニルアルコール（ケン化率80%、重合度2000、数平均分子量800 00）1.9gを水30.0gに溶解させ結合剤溶液とした。アルミニウム粉（P C F 7 6 4 0）9.5gと樹脂粉末（T e o d u r P E 7 8 5 - 9 0 0）20 108.8gをよく混合した後、調製した結合剤溶液を添加した。実施例2と同じ手順で乾燥させ、ボンデッドアルミニウムを得た。収率は79.3%であった。

実施例7～9で得られたボンデッドアルミニウムを電子顕微鏡で観察した結果を図12Aおよび図12B～図14Aおよび図14Bの写真に示す。図12Aの写真、図13Aの写真、図14Aの写真を見ても、遊離アルミニウムフレーク顔

料は観察されない。また、図12Bの写真、図13Bの写真、図14Bの写真においても、いずれの試料もほぼ完全にアルミニウムフレーク顔料が樹脂粉末に付着しているのが観察される。このように本発明の効果は粘着性を備えた結合剤の種類、樹脂粉末の種類、溶媒種などにほとんど制限されずに現れることがわかる。

5 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

10 産業上の利用可能性

前記の実施例で明らかのように、本発明では樹脂粉末表面に粘着性を備えた結合剤を介してフレーク状顔料を強い外力を与えることなく確実に結合させるため、フレーク状顔料の変形と色調の低下が少ない安定した品質の粉体塗料組成物を得ることができる。また、本発明の粉体塗料組成物を用いて塗装を行えば、表面の15 平滑性、メタリック感、光輝感、輝度などに優れた塗膜を得ることができる。

また、本発明の粉体塗料組成物は、塗装時に樹脂粉末とフレーク状顔料の分離現象が生じないため、塗膜の意匠性の低下も防ぐことができるとともに、リサイクル性にも優れている。

さらに、本発明の粉体塗料組成物は、アルミニウムフレークを含まない状態で熱硬化性樹脂の粉碎工程を行い、減圧下で溶剤除去工程を行うため、製造工程における発火、粉塵爆発などの危険性も少なく、アルミニウムフレークと熱硬化性樹脂粉末の結合が強固であるため、塗装作業における発火、粉塵爆発などの危険性も少ないため、安全性にも優れている。

請求の範囲

1. 粘着性を備えた結合剤を介してフレーク状顔料を表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を含む粉体塗料組成物。

5 2. 前記粘着性を備えた結合剤は、熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒に溶解する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の粉体塗料組成物。

3. 前記熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒の沸点は、大気圧下で28～130℃の範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の粉体塗料組成物。

4. 前記粘着性を備えた結合剤は、数平均分子量が300～2000の範囲にあり、かつ軟化点が30～180℃の範囲にあるオリゴマーであることを特徴とする請求項1に記載の粉体塗料組成物。

5. 前記フレーク状顔料は、アルミニウムフレークであることを特徴とする請求項1に記載の粉体塗料組成物。

6. 前記アルミニウムフレークの平均粒子径が1～100μmの範囲にあることを特徴とする請求項5に記載の粉体塗料組成物。

7. 請求項1～6のいずれかに記載の粉体塗料組成物を基材に粉体塗装した後、熱硬化させて得られる塗膜。

8. フレーク状顔料と熱硬化性樹脂粉末と熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒と粘着性を備えた結合剤とを混練する工程と、混練して得られた内容物を湿潤状態とした後、混練を継続しながら乾燥させる工程とを備えた粉体塗料組成物の製造方法。

9. 混練および乾燥を行なう際の内容物の温度を−5～50℃の範囲に保つことを特徴とする請求項8に記載の粉体塗料組成物の製造方法。

10. 真空吸引することにより乾燥を行うことを特徴とする請求項8または9に記載の粉体塗料組成物の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年10月3日 (03.10.02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1-3 は取り下げられた；出願当初の請求の範囲 4, 5 及び 7 は補正された；新しい請求の範囲 11が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。 (1頁)]

1. (削除)
2. (削除)
- 5 3. (削除)
4. (補正後) 粘着性を備えた結合剤を介してフレーク状顔料を表面に結合させた熱硬化性樹脂粉末を含み、前記粘着性を備えた結合剤は、前記熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒に溶解する樹脂であり、前記熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒の沸点は、大気圧下で 28～130°C の範囲にあり、前記粘着性を備えた結合剤は、数平均分子量が 300～2000 の範囲にあり、かつ軟化点が 30～180°C の範囲にあるオリゴマーであることを特徴とする粉体塗料組成物。
- 10 5. (補正後) 前記フレーク状顔料は、アルミニウムフレークである、請求項 4 に記載の粉体塗料組成物。
6. 前記アルミニウムフレークの平均粒子径が 1～100 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 5 に記載の粉体塗料組成物。
- 15 7. (補正後) 請求項 4～6 のいずれかに記載の粉体塗料組成物を基材に粉体塗装した後、熱硬化させて得られる塗膜。
8. フレーク状顔料と熱硬化性樹脂粉末と熱硬化性樹脂を溶解しない溶媒と粘着性を備えた結合剤とを混練する工程と、混練して得られた内容物を湿潤状態とした後、混練を継続しながら乾燥させる工程とを備えた粉体塗料組成物の製造方法。
- 20 9. 混練および乾燥を行なう際の内容物の温度を -5～50°C の範囲に保つことを特徴とする請求項 8 に記載の粉体塗料組成物の製造方法。
10. 真空吸引をすることにより乾燥を行うことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の粉体塗料組成物の製造方法。
- 25 11. (追加) 前記粘着性を備えた結合剤は、テルペン系樹脂、テルペン・フェノール系樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の粉体塗料組成物。

FIG.1

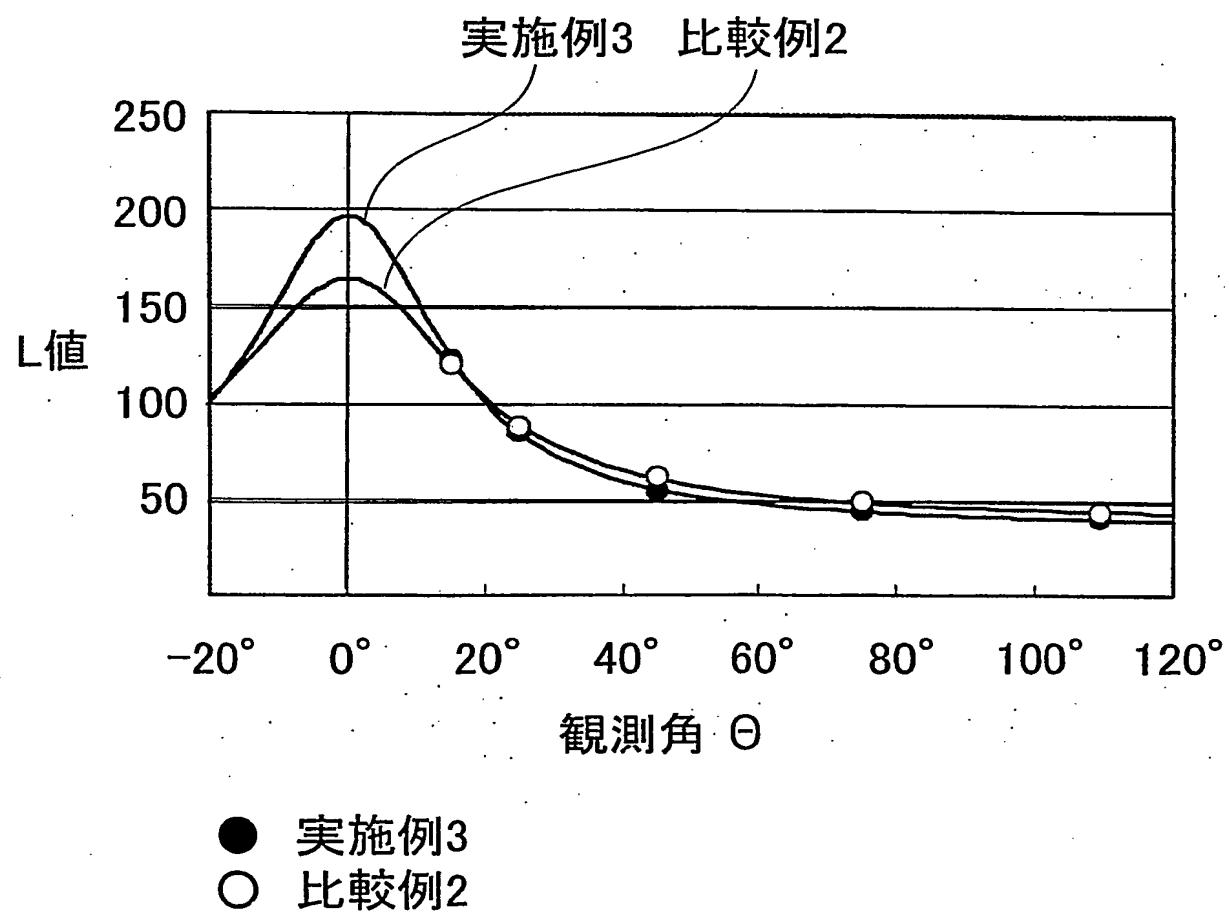


FIG.2A 実施例2 200倍

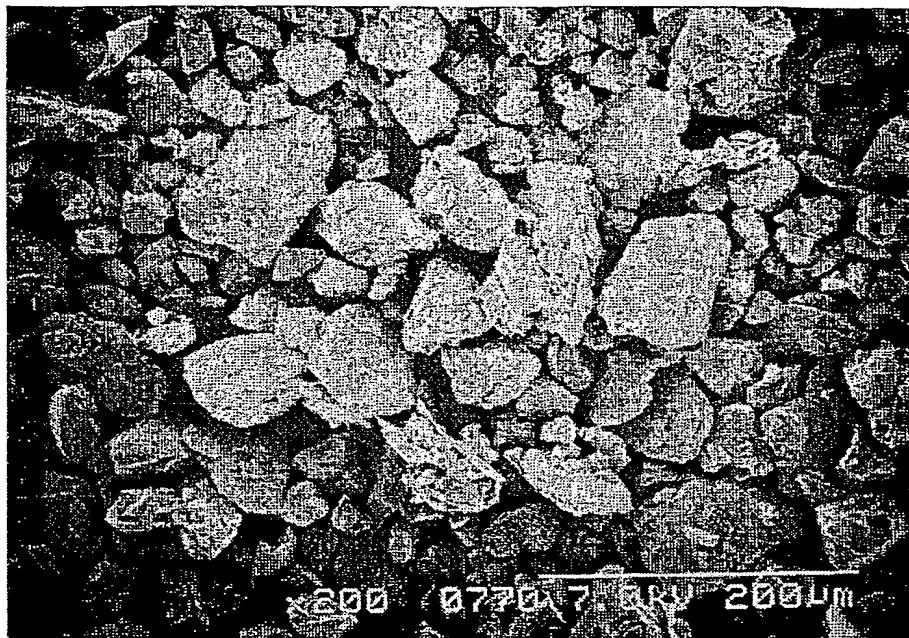


FIG.2B 比較例1 300倍

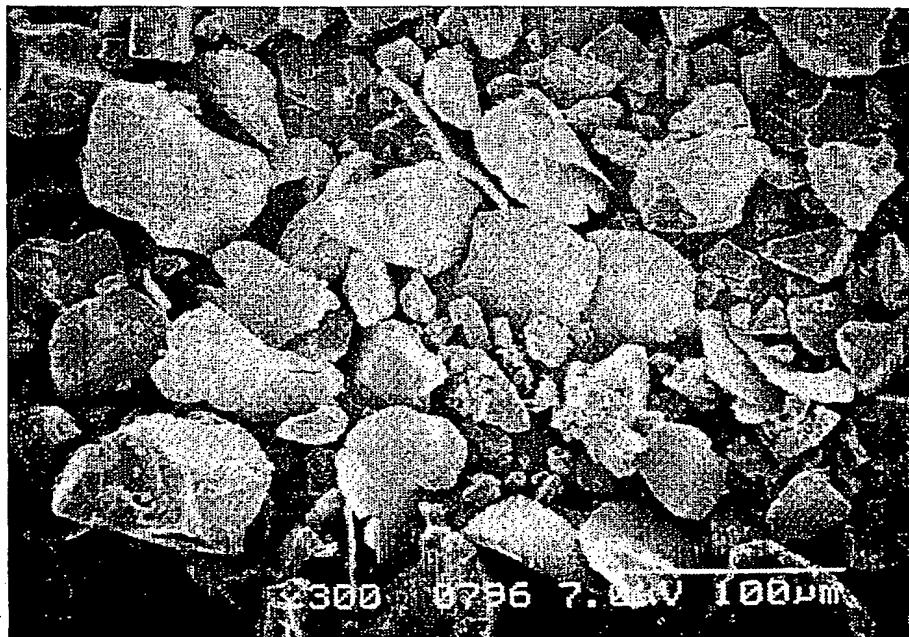


FIG.3A 実施例2 1000倍

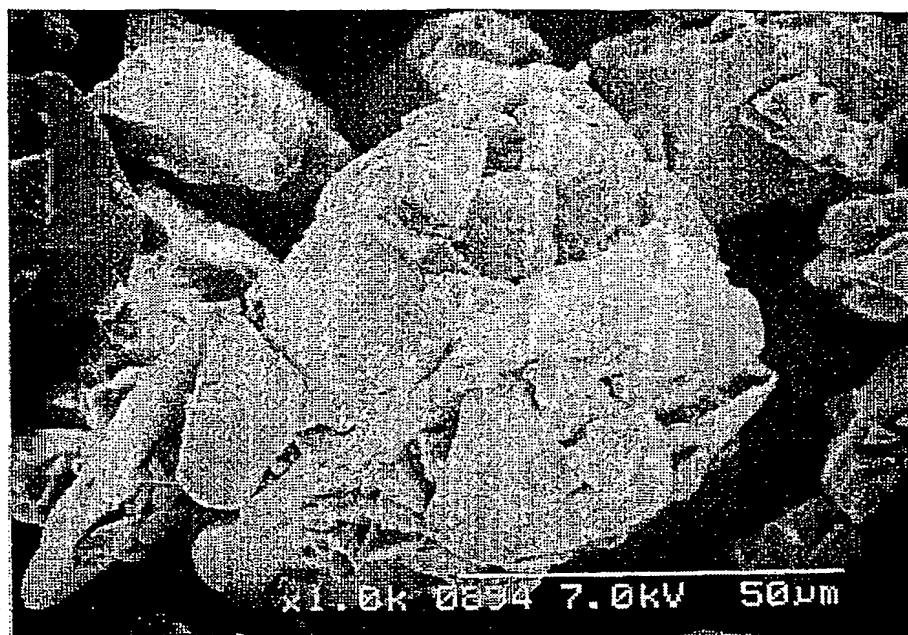


FIG.3B 比較例1 1000倍



FIG.4A 実施例3 300倍

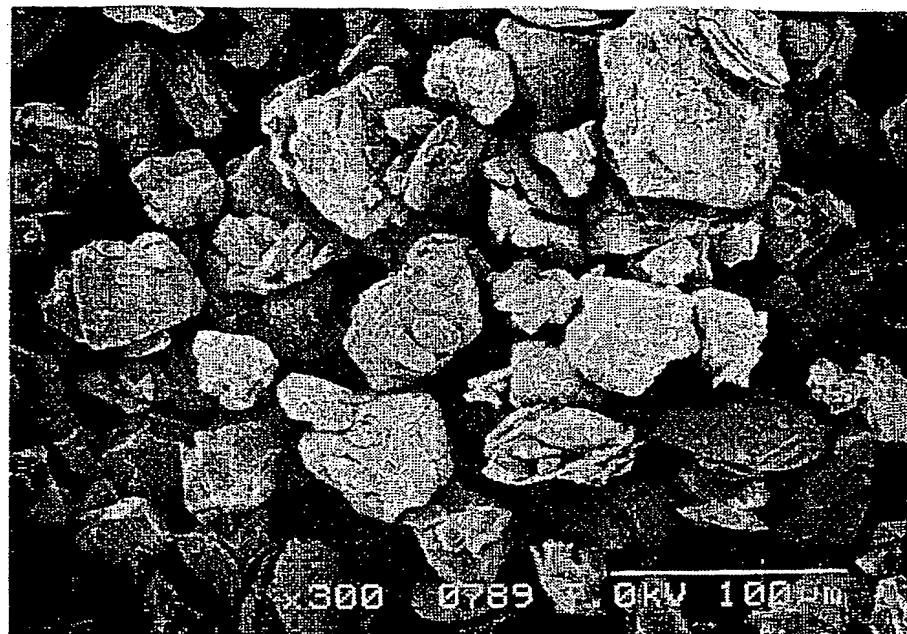


FIG.4B 比較例2 300倍



FIG.5A 実施例3 1000倍

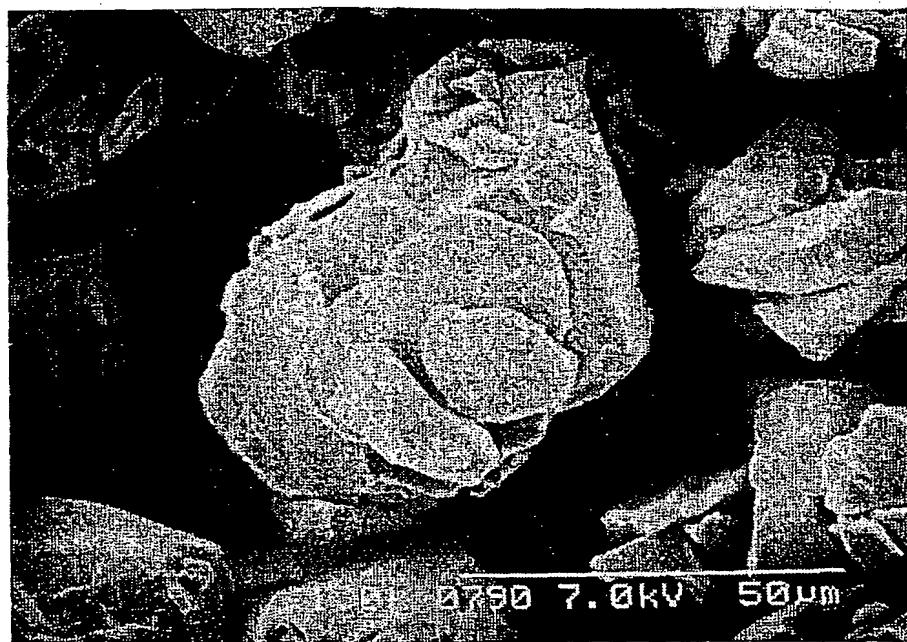


FIG.5B 比較例2 1000倍

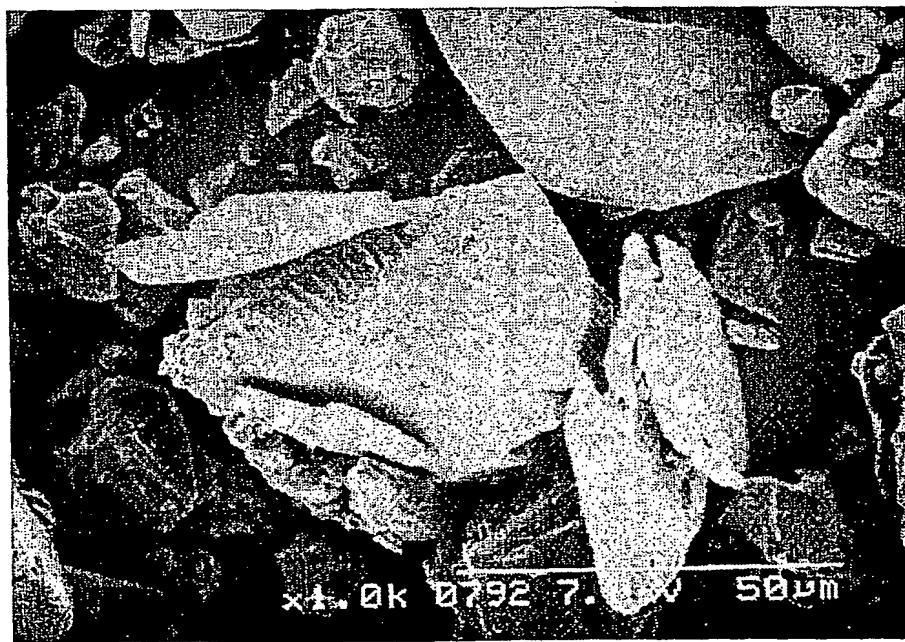


FIG.6A 実施例4 300倍



FIG.6B 比較例3 300倍

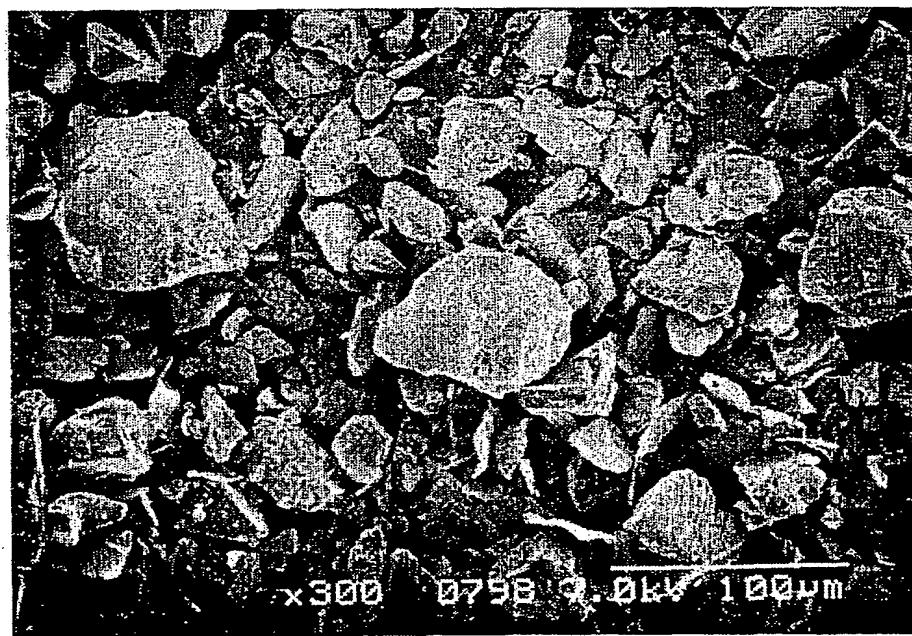


FIG.7A 実施例4 1000倍



FIG.7B 比較例3 1000倍



FIG.8A 實施例5 300倍

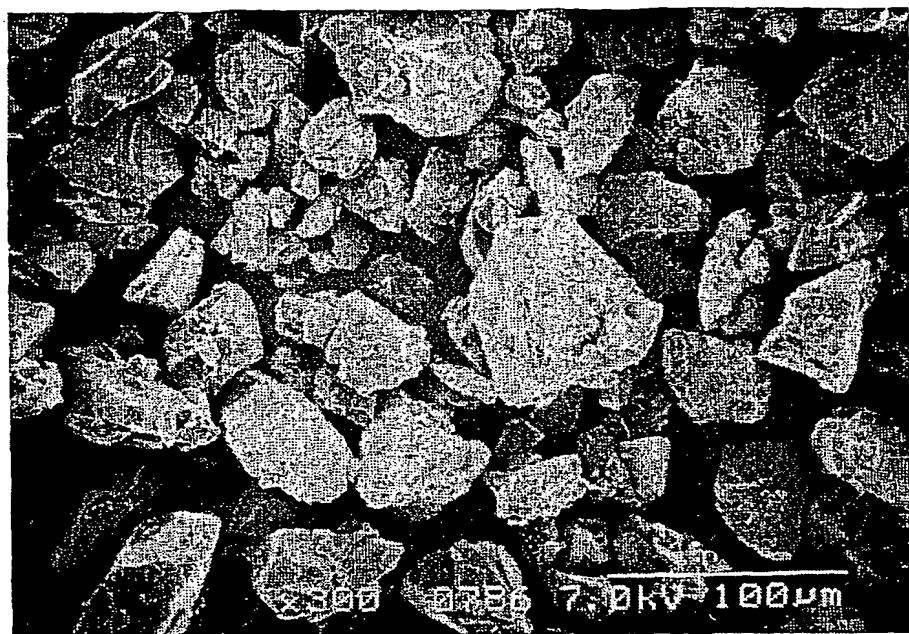


FIG.8B 比較例4 300倍



FIG.9A 実施例5 1000倍

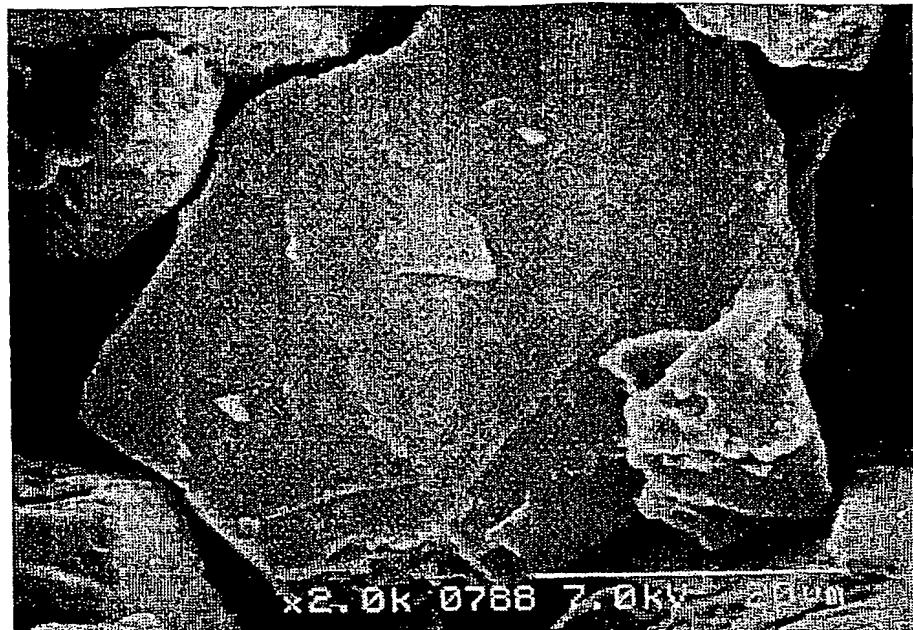


FIG.9B 比較例4 1000倍

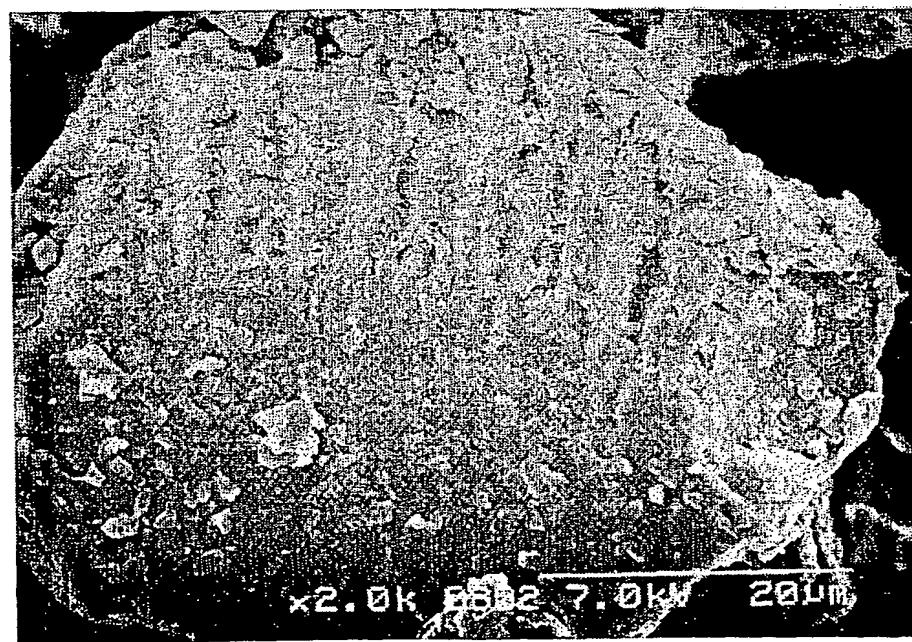


FIG.10A 実施例1 300倍

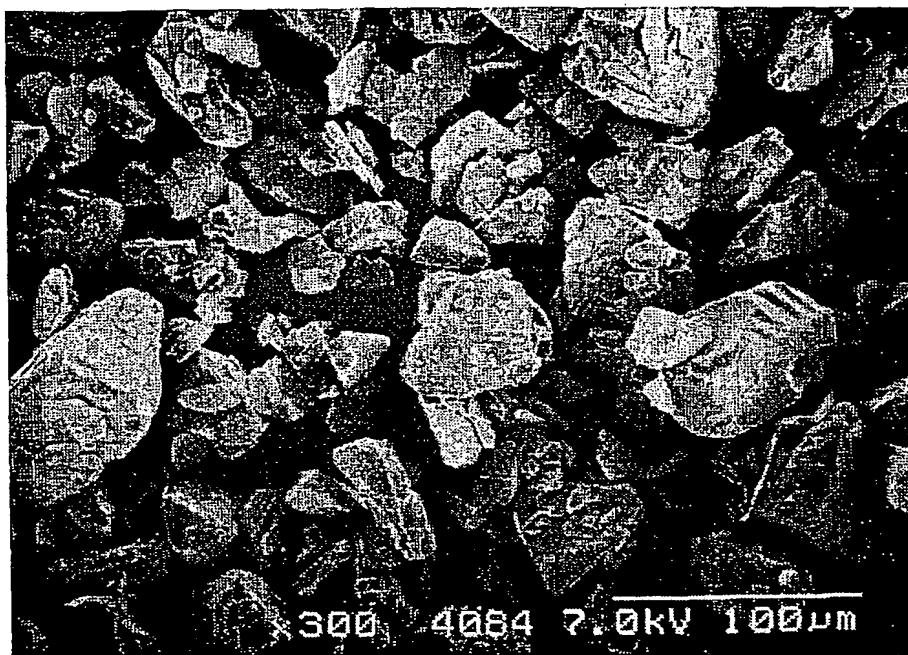


FIG.10B 実施例1 2000倍

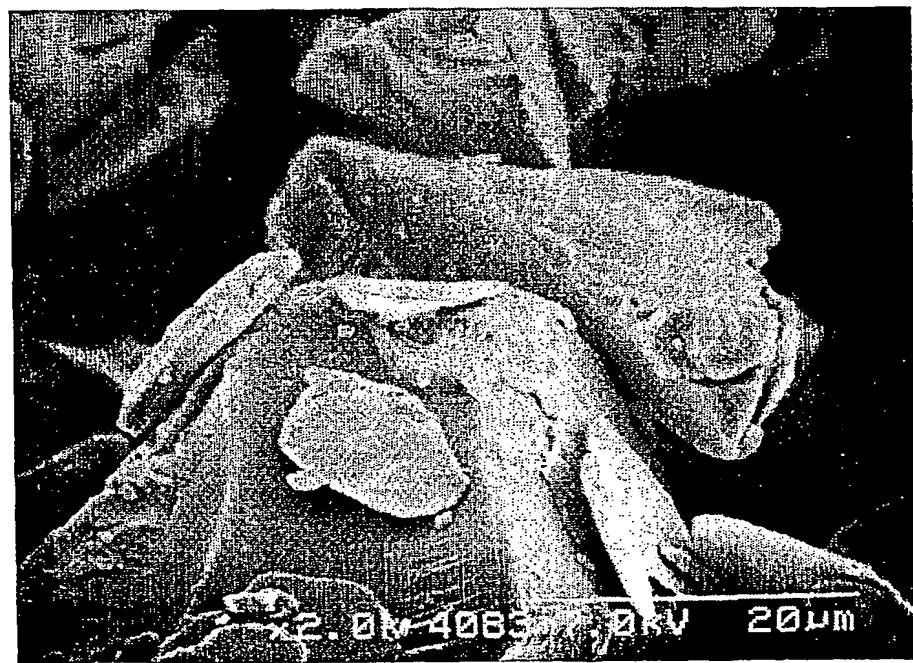


FIG.11A 実施例6 300倍

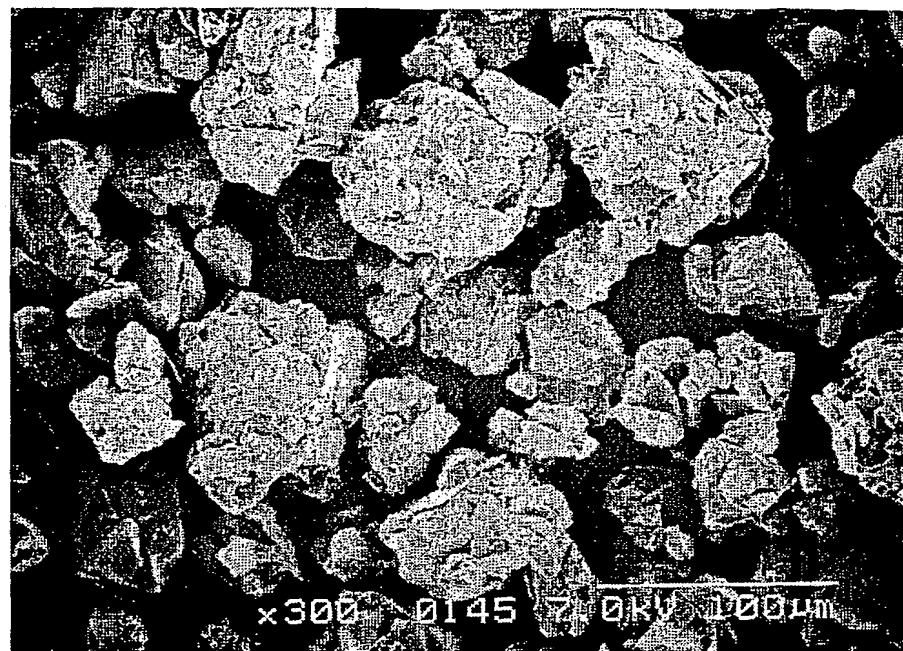


FIG.11B 実施例6 2000倍

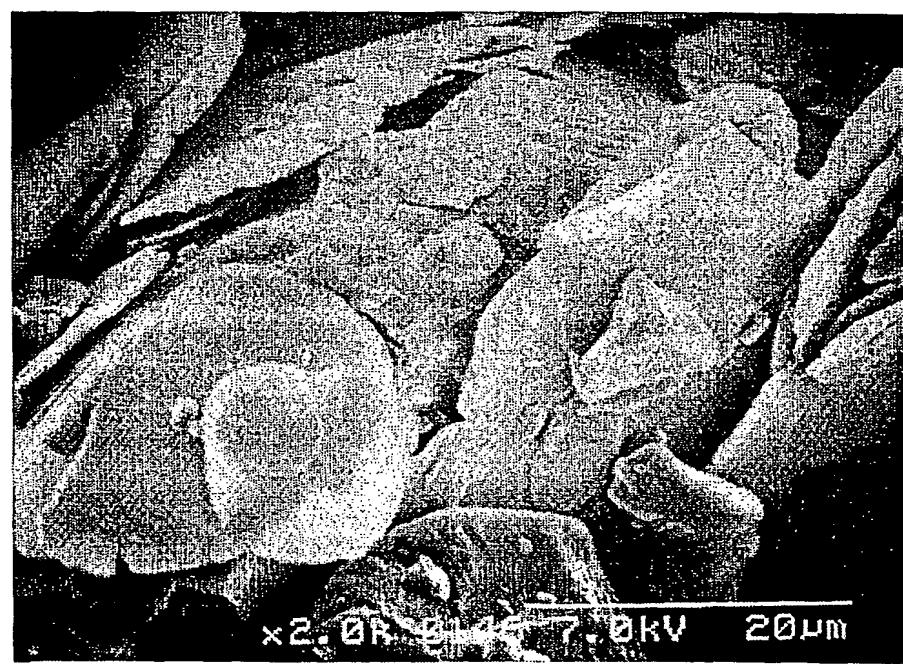


FIG.12A 実施例7 300倍

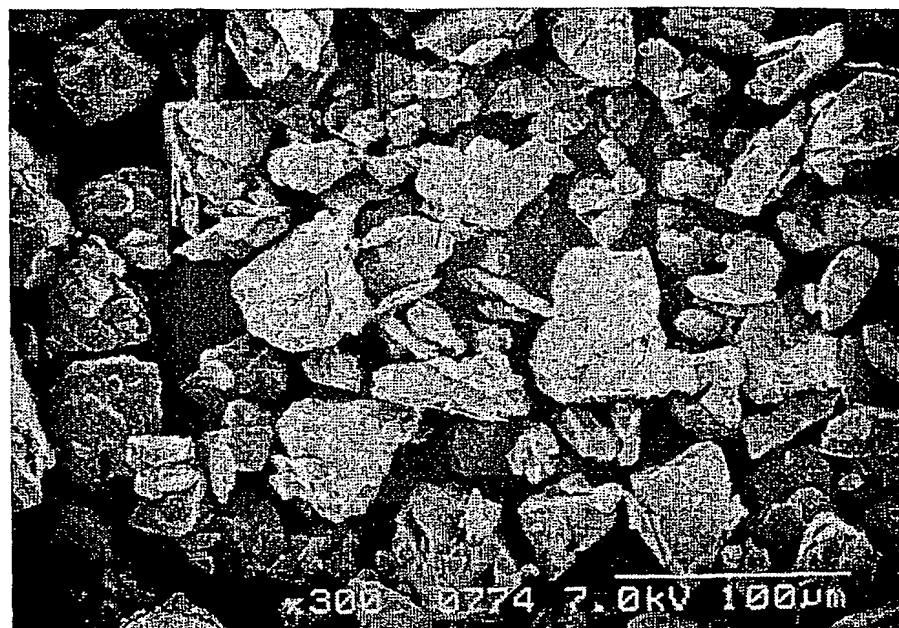


FIG.12B 実施例7 1000倍

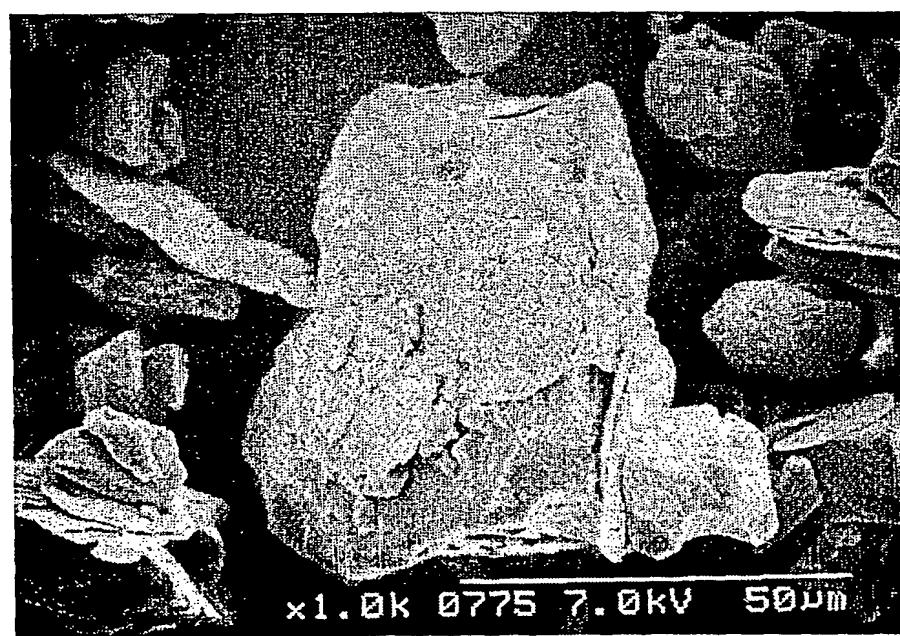


FIG.13A 実施例8 300倍

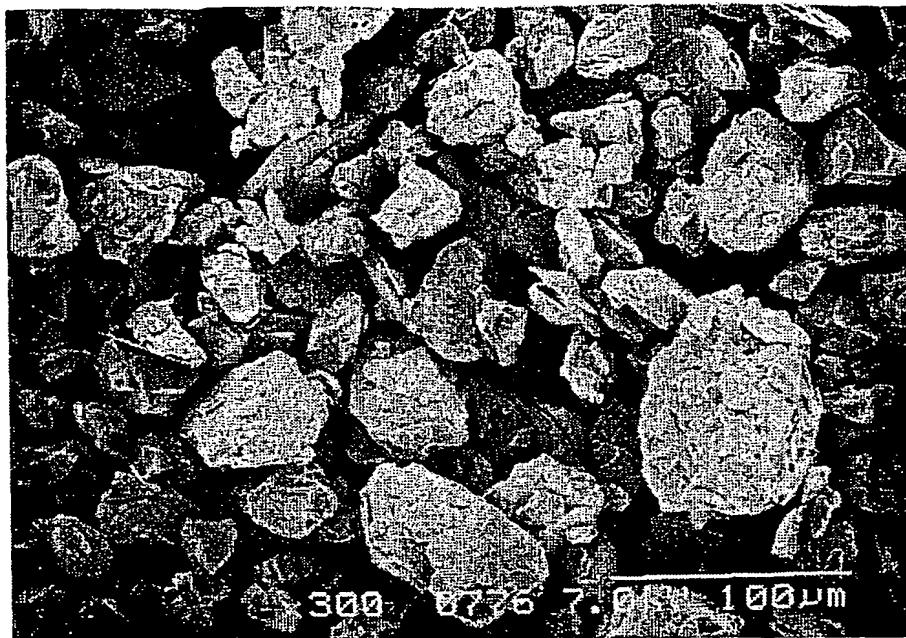


FIG.13B 実施例8 1000倍

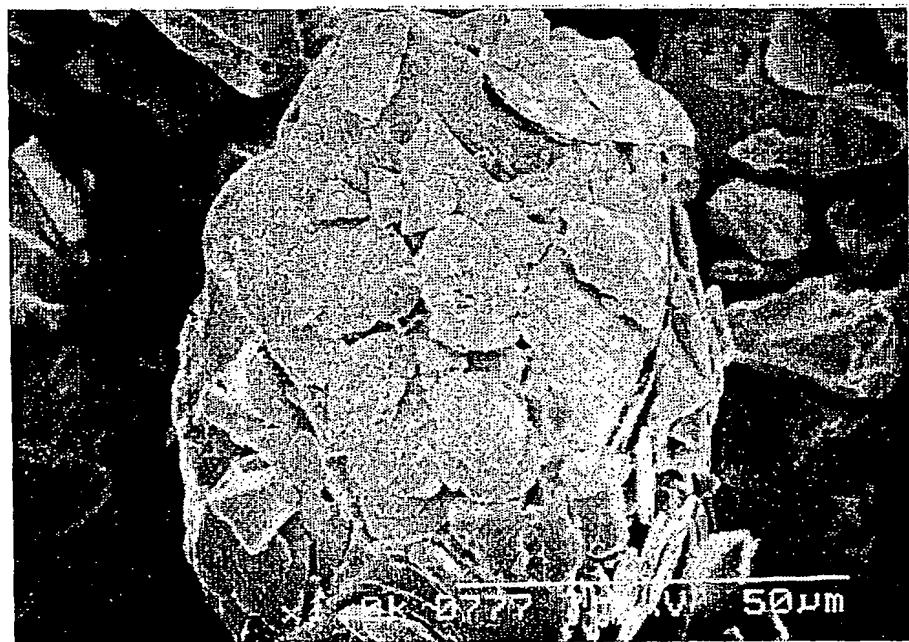


FIG.14A 実施例9 300倍

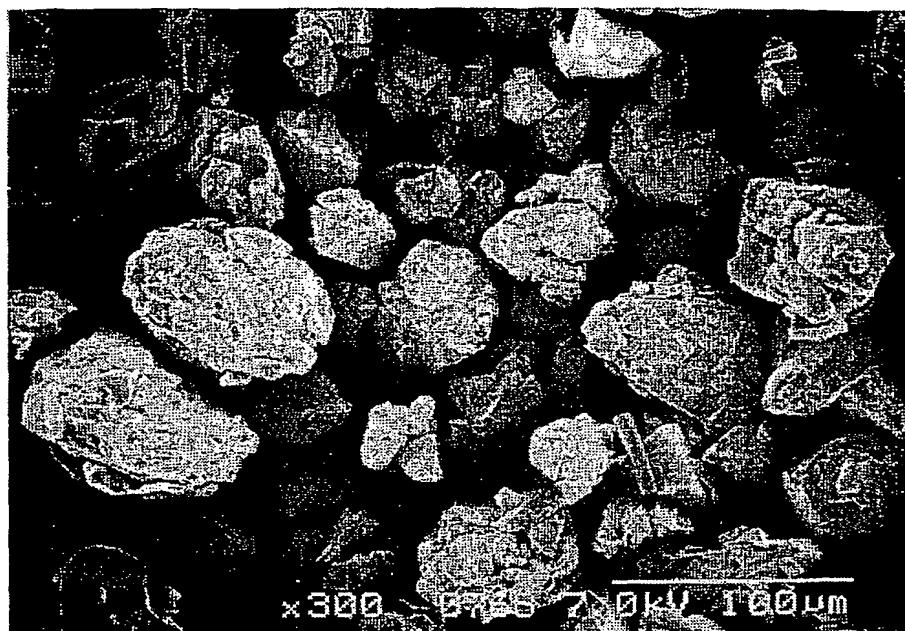
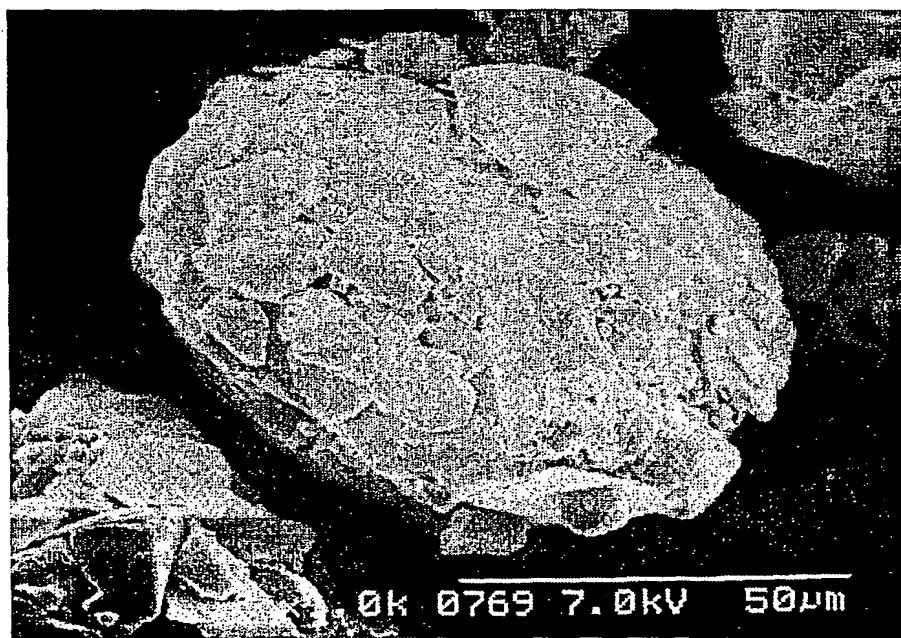


FIG.14B 実施例9 1000倍



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/04757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D5/03, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
QUESTEL (WPIL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 52-128927 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 October, 1977 (28.10.77), Claims; example 1 (Family: none)	1-3, 5-10 4
Y	JP 50-124935 A (Onoike Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 October, 1975 (01.10.75), Page 4, upper right column (Family: none)	4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2002 (20.08.02)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C 1' C 09 D 5 / 0 3, B 0 5 D 7 / 2 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C 1' C 09 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0, C 09 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0,
B 0 5 D 7 / 2 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

QUESTEL (WPI L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5 2 - 1 2 8 9 2 7 A (関西ペイント株式会社) 1 9 7 7 . 1 0 . 2 8 , 特許請求の範囲欄、実施例1欄, (ファミリーなし)	1 - 3 5 - 1 0
Y	J P 5 0 - 1 2 4 9 3 5 A (尾池工業株式会社) 1 9 7 5 . 1 0 . 0 1 , 第4頁右上欄 (ファミリーなし)	4
Y		4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大畠 通隆

4V 9443

(印)

電話番号 03-3581-1101 内線 3483